

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-242310

(43)Date of publication of application : 29.10.1991

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B01J 20/20

(21)Application number : 02-033691

(71)Applicant : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKA
CHISSO CORP

(22)Date of filing : 16.02.1990

(72)Inventor : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKA
KURISAKI HIDEO

(54) SPHERICAL POROUS CARBON PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain spherical porous carbon particles suitable as an adsorbent for polymeric substances, etc., in high efficiency without causing blocking, aggregation, coagulation, etc., by crosslinking spherical cellulose with a crosslinking agent, subjecting to dehydrative condensation treatment and carbonizing by baking.

CONSTITUTION: A cellulose acetate is dissolved in an organic solvent, the solution is suspended in an aqueous solvent in the form of spherical droplets, the organic solvent is evaporated and the resultant cellulose ester particles are subjected to esterification, etc., to obtain spherical cellulose particles. The particles are crosslinked with a crosslinking agent (e.g. epichlorohydrin), subjected to dehydrative condensation treatment and finally carbonized by baking. The spherical porous carbon particle produced by this process has an average particle diameter of 1-300 μ m a pore-size distribution (measured by mercury injection method) having the peak of the pore number on the particle surface at a pore diameter exceeding 100 \AA ; and an adsorptivity and holding time, etc., to enable the inclusion of protein, etc., into the pore.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-242310

⑤ Int.Cl.⁵

C 01 B 31/02
B 01 J 20/20

識別記号

1 0 1 B
A

庁内整理番号

6345-4G
6939-4G

④ 公開 平成3年(1991)10月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 球状多孔性炭素粒子及びその製造方法

⑭ 特 願 平2-33691

⑮ 出 願 平2(1990)2月16日

| | | | |
|---------|---------------|---------|---------------------|
| ⑯ 発 明 者 | 平 山 | 忠 一 | 熊本県熊本市下南部町373番地12号 |
| ⑯ 発 明 者 | 伊 原 | 博 隆 | 熊本県熊本市清水町高平854番地2号 |
| ⑯ 発 明 者 | 栗 崎 | 秀 夫 | 熊本県水俣市築地4番218号 |
| ⑰ 出 願 人 | 平 山 | 忠 一 | 熊本県熊本市下南部町373番地12号 |
| ⑰ 出 願 人 | 伊 原 | 博 隆 | 熊本県熊本市清水町高平854番地2号 |
| ⑰ 出 願 人 | チ ョ ヲ 株 式 会 社 | | 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号 |
| ⑱ 代 理 人 | 弁 理 士 | 藤 本 博 光 | 外2名 |

明 細 書

1. 発明の名称

球状多孔性炭素粒子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径が1～300 μ mであり、粒子表面での細孔の直径が100 \AA をこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)を持つ球状多孔性炭素粒子。

2. 球状セルロースを架橋剤で架橋後、脱水縮合処理し次いで炭化焼成することとを特徴とする球状多孔性炭素粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、球状多孔性炭素粒子に関する。更に詳しくは、気体や有機物質の吸着剤、機能性物質の固定化用担体及び液体クロマトグラフィー用充

填剤等として有用な球状多孔性炭素粒子に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来より多孔性炭素粒子は触媒用担体、吸着剤などの用途に用いられている。又、最近では医療用として人工肝臓や人工腎臓などの人工臓器として、更には多孔性炭素粒子の下記の特性によって液体クロマトグラフィー用充填剤として注目されこれらに用いることが検討され始めている。

以下に多孔性炭素粒子の一般的特性を示す。

(1) 機械的強度が大きい。

(2) 比表面積は、50～500 m^2/g で相応の液体クロマトグラフィーにおける試料の保持時間をもつ。

(3) 5nm以上の微細孔をもち、物質移動しやすい。

(4) 相互作用部位が粒子表面に均一に分布する。

(5) 広いpH領域の緩衝液が使用でき、化学的安定性が高い。

(6) 理論的に無極性不活性である。

(7) 耐熱性がよい。

(8) 形態安定性がある。

以上の特長は、液体クロマトグラフィー用充填剤等の上記用途に要請される条件をほとんど満たしている。本発明はこの液体クロマトグラフィー用充填剤等に用いることのできる炭素粒子を提供するものである。

多孔性炭素粒子の製造方法は、一般的には、カーボンブラックと樹脂バインダーとを押圧成形した後炭化焼成し焼成後得られた成形体を破砕して所望の粒径の粒子とする。しかしながら、成形体を破砕することにより得られる粒子は、破砕品のため球状とは言えず、液体クロマトグラフィー用充填剤としては不十分であった。この欠点を解消すべくカーボンブラックを予め球状化し、バインダーを含浸させ焼成する方法あるいは炭素源として、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニール等の合成重合物の球状粒子を用い加熱処理し炭素化する方法が提案されている(特開昭53-48989号公報、特開昭54-41296号公報)。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、セルロースが加熱によって溶融あるいは軟化することがない物質であることに着目し、セルロースを炭素源として用いれば加熱処理における粒子の変形、固着等の問題が解決でき、セルロース球状粒子を脱水縮合処理し、ついで加熱処理することにより球状炭素粒子が容易に得られること、また使用する球状セルロースの性状によって得られた球状炭素粒子の多孔性をコントロールできることを先に見い出した(特願平1-240564号)が、これに使用されるセルロース球状粒子が架橋処理してあれば、更に、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)をもつ球状炭素粒子が得られることがわかり、本発明を完成するに至った。

本発明は、下記のを包含する。

(1) 平均粒径が1~300μmであり、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒

しかし、いずれの方法においても焼成加熱処理する際バインダーあるいは合成重合物の融解による粒子間の固着、塊化、凝集化が起こり、粒状粒子を得ることは困難であった。

加熱処理における融解を防止する為には、例えば特開昭53-48989号公報に記載されているように、スルホン化、ニトロ化などの処理が行われているが、効果が充分とはいえなかった。

又、この様な方法で得られた炭素粒子には、樹脂からの炭素化過程における融解の為細孔の大きいものは得られず蛋白質の巨大分子を分離するには、はなはだ不適當であった。

特開昭59-128207号公報、特開昭51-116193号公報では、細孔の大きい炭素粒子を得る為に炭素原料に第2成分を加え、造粒炭化する過程において加えた第2成分を除去する方法が記されているが、操作が複雑な上に第2成分が合成樹脂系のものであるため、先に述べた様に球状粒子を得ることは困難であった。

子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)を持つ球状多孔性炭素粒子。

(2) 球状セルロースを架橋剤で架橋後、脱水縮合処理し次いで炭化焼成することを特徴とする球状多孔性炭素粒子の製造方法。

本発明に用いられる球状セルロース粒子は、真球状でありその製造方法としては、次の様な例があるが特に限定されるものではない。

① 特開昭53-86749号公報に記載の方法で、セルロース酢酸エステルを有機溶媒中に溶解し、この溶液を水性溶媒中に懸濁させて球状化し、有機溶媒を蒸発させてセルロースエステル粒子を得、これをケン化後セルロース粒子とする方法。

② ①の方法の応用でセルロース酢酸エステルの溶液に脂肪族高級アルコール等を加えて、多孔性を調節する特開昭56-24429号公報に記載の方法。

③ セルロースをパラホルムアルデヒドとジメ

特開平3-242310 (3)

チルスルホキシドの混合溶媒にとかして造粒する特開昭57-159801号公報、特公昭57-159802号公報に記載の方法。

④ セルロースを水酸化第2銅、塩化第1銅の濃アンモニア水に溶解して造粒する特開昭52-11237号公報に記載の方法。

⑤ ビスコースを変圧器油中に分散させて造粒する特開昭51-5361号公報に記載の方法。

⑥ セルロースをチオシアン酸カルシウム塩溶液に溶解させて造粒する特開昭55-44312号公報に記載の方法。

⑦ 精製リンターを銅アンモニア溶液に溶解させて造粒する特開昭48-60754号公報に記載の方法。

⑧ ビスコースと水溶性アニオン性高分子化合物とを混合してビスコースの分散液を生成せしめ加熱し凝固させる特開昭61-241337号公報に記載の方法。

用いる球状セルロース粒子は平均粒子径が3~300 μ mのものがよい。

ロールヒドリンで処理する方法が記載されている。特開平1-217041号公報にはセルロースを水酸化カリウムの存在下で架橋することにより耐圧密性に優れた架橋セルロースを得る方法が記載されている。これらのいずれの方法も本発明に使用しうる。

架橋球状セルロース粒子は、水等を含む場合は通常乾燥して使用する。乾燥方法は特に限定されないが、例えば、ろ過して大部分の液体を除去した後加熱乾燥する方法、アルコール、エーテル、アセトン等の溶媒に置換後減圧乾燥する方法等がある。

架橋球状セルロース粒子はまず加熱脱水縮合処理（予備炭化）に付する。この処理は、100~400℃で、好ましくは200~300℃で3~6時間行われ、真空又は不活性ガス雰囲気下で実施できるが、酸性ガス、例えば乾燥塩化水素ガスの存在下に実施することも反応の促進に有効である。

架橋球状セルロース粒子を炭化焼成するには、電気炉またはロータリーキルン等を用い、窒素、

次に、これら球状セルロース粒子に架橋を施す。球状セルロース粒子に架橋を施すとセルロースの3次元構造が架橋剤により著しく強化され後の加熱処理の際、粒子間の固着、塊化、凝集化を引き起こさないばかりかボアの保持がきわめて良好に行われる。

セルロースの架橋方法としては種々あるが、架橋反応操作の容易さ、架橋後の架橋部分の安定性、非イオン性であることなどから、アルカリ性物質の存在下に架橋剤（ポリハロゲン化合物、ハロオキシラン化合物、ポリオキシラン化合物等）を用させる方法が一般に行われている。また、ポリアミン化合物、ポリイソシアナート化合物等の多官能性架橋剤も有用である。例えば、特公昭43-10059号公報にはセルロース粉末を水酸化ナトリウム溶液で処理してアルカリセルロースとし、ついでエピクロロヒドリンで処理する方法が記載されており、日本化学会誌1981(12)P1890~1891にはセルロース球状粒子を水酸化ナトリウム水溶液で処理し、ついでエピク

アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で加熱焼成するのがよい。均一に炭化焼成するためにはロータリーキルン、流動床炉等の非固定式炉が望ましい。焼成温度は低すぎでは炭化が進まないし、高すぎても炭化の進行を促進することはないため、通常500~3000℃が望ましい。特に2000~3000℃で行うとグラファイト化が起こることにより得られる球状炭素粒子の硬度が上がり、炭素化工程中におけるセルロースの芳香族化が減少しクロマトグラフィー操作において、不要な非特異吸着が減少するという利点がある。昇温速度については、速すぎると球状粒子の形状が保てないので、5~1000℃/時間、望ましくは、50℃~500℃/時間が好適である。焼成時間は、昇温速度に依存する。50℃~500℃/時間の昇温速度であれば希望する温度に達したのち0.1~24時間あれば炭化焼成は達成される。このようにして平均粒径が1~300 μ mであり、粒子表面での細孔の直径が100 \AA をこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面

での細孔の大きさの分布を持つ球状多孔性炭素粒子を得ることができる。

〔実施例〕

以下に実施例として、架橋球状セルロース粒子を出発原料とした球状炭素粒子の製造方法と得られた粒子の使用例を示すが本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。以下の例で、平均粒径の測定はコールターカウンター（モデル T A II コールターエレクトロニクス社製）で測定した。

細孔のサイズは、ポアサイザー 9310（韓島津製作所製）を用い水銀圧入法により、細孔の直径の分布を測定した。

（実施例 1）

特開昭 55-44312 号公報の実施例 1 の方法で造粒したセルロースゲルのサクションドライ品 100 g を 300 ml のヘプタン中に攪拌分散し 50 重量%水酸化ナトリウム水溶液 36 g を添加して室温で 6 時間攪拌した。これに 30 g のエビクロロヒドリンを加え、更に 50℃ で 6 時間攪拌

し、50 重量%水酸化カリウム水溶液 120 g を加え、次いで 100 g の 1, 3-ジクロロ-2-プロパノールを加え 70℃ で 6 時間攪拌した。

反応終了後ろ過し、水洗いして球状架橋セルロース粒子を得た。得られた球状架橋セルロース粒子のサクションドライ品 190 g をジオキサン及びエーテル各 400 ml で洗浄し、溶媒置換を行った後ロータリーエバポレーターで真空乾燥した。得られた乾燥セルロース粒子を更に乾燥塩化水素雰囲気中で 350℃ で 4 時間加熱処理し、脱水縮合処理を行った。

得られた粒子を流動床炉に入れアルゴンガス雰囲気中 1000℃ で 20 時間、更に 2800℃ で 21 時間かけ昇温し、2800℃ で 0.5 時間炭化焼成して球状炭素粒子 17 g を得た。

得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は 31 μm 、粒子表面における細孔の数の分布のピークは 250 Å であった。

（実施例 3）

市販されている真球状架橋セルロース粒子（セ

特開平 3-242310 (4)

した。反応終了後ろ過し水洗いして球状架橋セルロース粒子を得た。

球状架橋セルロース粒子のサクションドライ品 100 g をメタノール、エタノール、エーテルを用い各々 240 ml で順次洗浄し溶媒置換を行った後ろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥を行った。得られた乾燥架橋セルロース粒子を更に、乾燥塩化水素ガス雰囲気下 300℃ で 3 時間加熱処理し、脱水縮合処理を行った。

得られた粒子をロータリーキルンを用い窒素気流中 300℃ で 4 時間、300℃ から 1000℃ で 14 時間で昇温し、この温度で 4 時間炭化焼成して球状炭素粒子 10 g を得た。

得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は 28 μm 、粒子表面における細孔の数の分布のピークは 1100 Å にあった。

（実施例 2）

特開昭 56-24429 号公報の実施例 1 の方法で造粒したセルロースゲルのサクションドライ品 200 g を 600 ml のジオキサン中に攪拌分散

ルロファイン（商標）GCL-1000 タイプ チッソ製）のサクションドライ品 500 g をメタノール 2 l、エタノール 1 l で各々洗浄し、溶媒置換を行った後、ろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥を行った。得られた乾燥セルロース粒子を更に乾燥塩化水素ガス雰囲気下 300℃ で 6 時間加熱処理して、脱水縮合処理を行った後、この粒子をアセトン 2 l で洗浄しろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥した。

得られた粒子をロータリーキルンを用いアルゴンガス雰囲気中で 300℃ で 4 時間、300℃ から 1000℃ で 14 時間、1000℃ から 2200℃ で 5 時間で昇温し、2200℃ で 2 時間炭化焼成して、球状炭素粒子 50 g を得た。

得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は 10 μm 、粒子表面における細孔の数の分布のピークは 560 Å であった。

（比較例 1）

実施例 1 において、セルロースゲルを架橋を行わずそのままサクションドライにして使用し、架

特開平3-242310 (5)

橋の処置を除き他を全く同様な条件で行い、炭素粒子8gを得た。

得られた炭素粒子の平均粒径は $13\mu\text{m}$ 、粒子表面における細孔の数の分布のピークは 62\AA であった。

(比較試験1)

実施例1及び比較例1で得られた粒子を比較する為に、 $\phi 0.5\text{mm} \times 50\text{mm}$ のカラムに充填し、チログロブリン(分子直径およそ 190\AA)溶液($100\text{ng}/0.01\text{M}$ リン酸バッファー($\text{pH}7.0$))+ 2M NaCl 1ml)を流し、更に 0.01M リン酸バッファー($\text{pH}7.0$))+ 2M NaCl を流して溶出されてきた未吸着のチログロブリンを回収して、粒子に吸着されたチログロブリンの量を求めた。

その結果を表1に示す。

表 1

| | 実施例1のカラム | 比較例1のカラム |
|----------------|----------|----------|
| チログロブリン 吸着量 | 48ng | 3ng |

〔発明の効果〕

以上詳細に説明した様に本発明によれば、粒子表面での細孔の直径が 100\AA をこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布を持つ球状炭素粒子を固着、塊化、凝集させることなく、高収率で製造することができる。

この様にして得られた多孔性炭素粒子は、機械的強度が大きく、蛋白質等の巨大分子を細孔内に取り込めるため吸着量、保存時間が大きく、球状であるから、高分子物質の吸着剤、クロマトグラフィー用充填剤等に極めて有用である。

出願人代理人 藤 本 博 光